

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ФТИ 34.01.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
по диссертации
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 24.06.2021 № _____

О присуждении Единач Елене Валерьевне,
гражданке Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Высокочастотная спектроскопия электронного парамагнитного резонанса примесных спиновых центров в гранатах и карбиде кремния» по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» принята к защите 22 апреля 2021 г., протокол №3, диссертационным советом ФТИ 34.01.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул. д.26. Диссертационный совет утвержден приказом директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 75, прил. 1 от 12 июля 2019 г. и Приказом Директора ФТИ от 19.01.2021 об изменении состава диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Соискатель Единач Елена Валерьевна, 1992 г.р., в 2016 году окончила с отличием магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по направлению подготовки «Физика». В 2020 году окончила аспирантуру Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе по направлению 03.06.01 - «Физика и астрономия». Экзамены по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» успешно сданы соискателем в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе. В настоящее время работает в должностях исполняющего обязанности младшего научного сотрудника и инженера-исследователя в лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов Федерального бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель – Бабунц Роман Андреевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Богачев Юрий Викторович, к.ф.-м.н., доцент, зам. зав. кафедрой по научной работе кафедры физики ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» дал положительный отзыв на диссертацию. Отзыв содержит 3 замечания:

- В диссертационной работе наряду с большим объемом экспериментального материала представлены результаты моделирования спектров ЭПР исследуемых примесных спиновых центров. В большинстве случаев наблюдается хорошая корреляция результатов моделирования с экспериментом. Однако, в некоторых случаях (например, в разделе 4.2, посвященном исследованию сцинтилляционных керамик на основе гранатов), видно сильное расхождение моделируемого и экспериментального (усредненных по всем ориентациям) спектров ЭПР для ионов Gd^{3+} . Чем вызвано такое несоответствие расчетного и экспериментального спектров ЭПР? Желательно было бы описать особенности и допущения используемых моделей. Если использовалась модель неоднородного уширения линий ЭПР, то из каких соображений выбиралась ширина спиновых пакетов?
- В диссертации встречаются предложения, которые понятны только специалистам данного узкого профиля, т.е. имеют «сленговый» характер. Например, словосочетание «передача энергии и спина». Термин «передача спина» в разных разделах физики, в том числе и магнитного резонанса, имеет разное толкование. Аналогичный «сленговый» характер имеют встречающиеся в работе словосочетания «порошковый образец», «порошковый материал», «порошковый спектр» хотя реально в работе такие образцы не исследуются. Поэтому необходимо пояснение подобных терминов.

- В автореферате и во введении в диссертации в некоторых разделах вызывает вопросы стилистика изложения. Так, например, в разделе «Научная новизна» перемешаны конкретные и обобщенные результаты исследований.

В разделе «Научная и практическая значимость» целесообразно было бы разделить эти два понятия, отдельно выделив научную значимость и отдельно практическую значимость полученных результатов.

Вызывает вопросы утверждение соискателя «Все полученные в работе результаты являются новыми и были направлены на решение практических задач».

2. Власенко Леонид Сергеевич, д.ф.м.н., главный научный сотрудник лаб. спиновых и оптических явлений в полупроводниках ФТИ им. А. Ф. Иоффе, дал положительный отзыв на диссертацию. Отзыв содержит 3 замечания:

- Во многих ЭПР-исследованиях при анализе и расшифровке спектров уделяется особое внимание форме линий ЭПР-спектров. В разделе 3.1.1 на рисунках 3.1-3.4 показаны зарегистрированные спектры ЭПР ионов тербия при различной ориентации кристалла (Рис. 3.1-3.3) и при различных температурах (Рис. 3.4). Желательно было бы в тексте пояснить, с чем связано изменение ширины и формы линий магнитного резонанса.
- В разделе 3.2 исследован интересный эффект регистрации спектра ОДМР ионов Tb^{3+} по изменению интенсивности фотолюминесценции церия. Для более полного понимания физических процессов в этих экспериментах следовало бы обсудить, почему спектры ОДМР наблюдаются для основного состояния этих ионов.
- В 5-й главе исследуются кристаллы SiC с примесью ванадия, создающей полуизолирующие свойства. Но не обсуждаются другие возможности создания полуизолирующих свойств, как, например, собственные дефекты в GaAs. Интересно было бы осветить этот вопрос.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» предоставила положительное заключение на диссертацию. Заключение подписано профессором кафедры физики ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого» д.ф.-м.н., профессором П.А. Родным и заведующим кафедрой физики ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого» д.ф.-м.н., доцентом Е.Г. Апушкинским и утверждено проректором

по научной работе ФГАОУ ВО «СПбПУ» д. т. н., член-корреспондентом РАН, профессором Сергеевым В.В. В заключении указано, что содержание диссертации Единач Е. В. соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», а соискатель Единач Е. В. заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук. Заключение ведущей организации содержит 4 замечания:

- Вызывает нарекания изложение материала в разделе 3.2, особенно на фоне того, что предыдущие разделы главы 3 описаны на хорошем уровне. В разделе 3.2 приведены данные ОДМР Tb³⁺ по фотолюминесценции Ce³⁺ в YAG. Затем вместо обсуждения полученных результатов по переносу энергии Tb³⁺→Ce³⁺ следуют рассуждения о том, что: “Перенос энергии от донора к акцептору играет важную роль в твердотельных лазерах и биологических системах”. Приведена формула вероятности излучательного переноса энергии, хотя она не используется, и в дальнейшем отдаётся предпочтение безызлучательному, резонансному переносу, для вероятности которого соответствующая формула не представлена. Указано известное из литературы критическое расстояние для передачи энергии Tb³⁺→ Ce³⁺, а расстояние между ионами Tb³⁺ и Ce³⁺ в исследуемых кристаллах не указано. В результате, обсуждение переноса энергии между Tb³⁺ и Ce³⁺ ионами представляется запутанным и имеющим слабую связь с безусловно новым и интересным основным экспериментальным результатом раздела, а именно с влиянием спиновых процессов на эффективность безызлучательного (резонансного) переноса энергии при гелиевых температурах.
- В главе 4, разделе 4.1 приведены спектры фотолюминесценции YAG:Mn (рис 4.3а,б) с множеством перекрывающихся полос излучения марганца. Известно (см. Kück, Phys. Rev. B 57.4 (1998): 2203.), что наличие нескольких полос связано с разными валентностями марганца (Mn⁴⁺ и Mn³⁺), эта особенность не изучена автором подробно.
- Имеются разделы работы, которые вызывают вопросы:
 - На рисунке 3.2 приведены экспериментальные ЭПР спектры различных (1-6) позиций иона Tb³⁺ и расчетные угловые зависимости резонансов, связанных с 3-6 позициями иона. Почему не приведены расчетные зависимости для позиций 1-2?
 - На рисунках 4.5 и 4.6 приведено сравнение экспериментальных и расчётных спектров ЭПР Gd³⁺, Ce³⁺ и Yb³⁺ в керамиках гранатов. Для Ce³⁺ и Yb³⁺ получено хорошее соответствие между модельными и

экспериментальными кривыми. Почему для Gd^{3+} наблюдается значительное расхождение данных?

- Отметим некоторые неточности:
 - Непонятна фраза в разделе 1.3.1: “В спектрах возбуждения Tb^{3+} преобладал 5d переход $4f^8 \rightarrow 4f^7$.”
 - Последнее предложение перед разделом 1.3.3 «...имеет некоторые безызлучательные процессы...[53]» не ясно.
 - В разделе 3.2 при описании спектра люминесценции, рис. 3.11, упоминаются переходы $^5D_3, ^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5$), в то время как на рисунке приведены только $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ переходы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что один из них имеет ученую степень доктора наук, другой - кандидата наук, они работают в различных организациях, не имеют других ограничений, накладываемых п. 3.7 действующего Положения о присуждении ученых степеней. Выбранные оппоненты являются широко известными специалистами и обладают высоким уровнем компетентности в научной области, в которой выполнена диссертационная работа, что подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» ведет активные исследования в области физики конденсированного состояния. На кафедре физики существует несколько научных групп, в частности, группы радиоспектроскопии, радиационной физики твердого тела и физики сцинтилляторов, где работают ведущие специалисты. Направления исследований научных групп близки к тематике диссертации. Д.ф.-м.н., профессор П.А. Родный является признанным специалистом в области экситонных и электронно-дырочных процессов, занимается вопросами разработки нового класса быстродействующих сцинтилляторов. Руководитель лаборатории физики сцинтилляторов. Поддерживает постоянные научные контакты с зарубежными лабораториями. Автор более 100 научных статей, 4 изобретений, 7 учебных и методических пособий, 2 монографий. Д.ф.-м.н., доцент Е.Г. Апушкинский является признанным специалистом в физике магнитных явлений. Заведующий кафедрой физики Политехнического университета Петра Великого. Руководитель научной группы «Радиоспектроскопия», которая занимается теоретическими и экспериментальными исследованиями магнитных явлений в

твердых телах, в частности, в магнитных полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках. Одним из основных направлений исследований являются магниторезонансные явления в полупроводниках. В Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого имеется диссертационный совет У.01.04.07. по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Основное содержание диссертации представлено в 4 научных статьях, опубликованных в журналах, индексируемых в международной системе цитирования Web of Science, имеется 1 патент и 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ:

1. Единач, Е.В. Применение высокочастотного ЭПР/ЭСЭ для идентификации примесного состава и электронной структуры керамик на основе гранатов / Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, А.С. Гурин и др. // Физика Твердого Тела. – 2019. – Т. 61, Вып. 10. – С. 1864–1872.
2. Edinach, E.V. Electronic structure of non-Kramers Tb³⁺ centers in garnet crystals and evidence of their energy and spin transfer to Ce³⁺ emitters / E.V. Edinach, Yu.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, et al. // Physical Review B. – 2019. – Vol. 100. – P. 104435 (1-14).
3. Edinach, E.V. Evidence of the Excitation of Mn²⁺ spin-dependent photoluminescence in manganese-doped yttrium aluminum garnets / E.V. Edinach, D.D. Kramushchenko, A.S. Gurin, et al. // Applied Magnetic Resonance. – 2019. – Vol. 50. – P. 1315 – 1324.
4. Единач, Е.В. Применение высокочастотной ЭПР спектроскопии для идентификации и разделения позиций азота и ванадия в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния / Е.В. Единач, А.Д. Криворучко, А.С. Гурин и др. // Физика и Техника Полупроводников. – 2020. – Т. 54, Вып. 1. – С. 103 – 110.
5. Пат. 2711345 Российская Федерация. Высокочастотный спектрометр электронного парамагнитного резонанса / Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Е.В. Единач, А.С. Гурин, Н.Г. Романов, П.Г. Баранов. – № 2019118133; заявл. 11.06.2019; опубл. 16.01.2020.
6. Свид. 2020660966 Российская Федерация. Программа для просмотра и предварительной обработки ЭПР/ОДМР спектров / Р.А. Бабунц, А.С. Гурин, Е.В. Единач, М.В. Музафарова, Ю.А. Успенская. – № 2020660028; заявл. 04.09.2020; опубл. 15.09.2020.

На автореферат поступило 7 отзывов.

1. Отзыв д.ф.-м.н. Гафурова Марата Ревгеровича, заместителя директора Института физики по научной деятельности, профессора кафедры медицинской физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», положительный, содержит 2 замечания:

- Непонятно, где, каким способом синтезировались изученные в работе соединения. Исследовались ли они другими аналитическими методами (рентгеновскими, например, элементным анализом, с помощью электронных лучей)? Как оценивалась концентрация примесей?
- Предполагаю, также, что было бы крайне интересно сравнить результаты различных методов анализа с результатами высокочастотного ЭПР и ОДМР, чтобы показать преимущества последних даже в детектировании малых концентраций ряда ионов.

2. Отзыв Багрянской Елены Григорьевны, профессора, д.ф.-м.н., зав. отделом физической органической химии, директора Федерального государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, и Марьясова Александра Георгиевича, к.ф.м.н., старшего научного сотрудника лаборатории магнитной радиоспектроскопии того же института, положительный, содержит 2 замечания:

- В автореферате есть несколько опечаток, так в спиновом гамильтониане на стр. 11 зеемановский вклад должен содержать проекцию спинового оператора на ось z , а не на ось x .
- На рис.5 приведен спектр ЭПР керамического иттрий-алюминиевого граната, допированного церием и иттербием, и содержащего примесь гадолиния. Отнесение наиболее интенсивных линий спектра ЭПР (диапазон 3.2 – 3.7 Т) к иону гадолиния вызывает некоторые сомнения и требует более подробного объяснения, чем приведённое в автореферате.

3. Отзыв Рыжова Ивана Игоревича, к.ф.м.н., ассистента каф. фотоники Санкт-Петербургского государственного университета положительный, содержит 4 замечания:

- Раздел «Общая характеристика работы», как и положено для автореферата диссертации, начинается с пункта «Актуальность темы», который содержит исчерпывающее обоснование востребованности выбранного направления исследований. Однако на взгляд автора отзыва следовало предварить перечисление использованных техник и объектов

одним-двумя вводными предложениями, знакомящими стороннего читателя с полем деятельности автора диссертации.

- На с. 5 в разделе «Научная и практическая значимость», а также на с. 6 в пункте 2 защищаемых положений использован термин «ионы Ce^{3+} , являющимися идеальными излучателями». Значение такого термина, в особенности в экспериментальной работе, следует раскрыть, пояснив, имеется ли в виду АЧТ или линейная излучающая система; и обосновать правомерность его использования.
- На с. 15 в описании пятой главы имеется утверждение: «один неспаренный электрон, не участвующий в молекулярных связях, имеет электронный спин $S = 1/2$ ». Уточнение про спин представляется излишним, так как спин электрона всегда имеет значение $1/2$.
- Представленные графики корректно оформлены и достаточно хорошо иллюстрируют изложенный материал, однако было бы уместно перевести названия осей и другие обозначения на русский язык. Кроме того, иллюстрации могли бы быть более наглядными и понятными для менее подготовленных читателей, если бы были снабжены пространственными моделями изученных структур и примесных центров в них, подобно тому, как это сделано на рисунке 7. Последнее, впрочем, имеет характер пожелания.

4. Отзыв Шакурова Гильмана Султановича, д.ф.м.н., ведущего научного сотрудника лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр Российской академии наук» положительный, содержит 1 замечание:

- Обнаружена только одна несущественная опечатка. На стр. 11 в зеемановском члене спинового гамильтониана вместо оператора S_x должен стоять оператор S_z .

5. Отзыв Константиновой Елизаветы Александровны, д.ф.м.н, профессора Кафедры общей физики и молекулярной электроники Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова положительный, замечаний не содержит.

6. Отзыв Запасского Валерия Сергеевича, д.ф.м.н., ведущего научного сотрудника лаборатории оптики спина физического факультета СПбГУ положительный, замечаний не содержит.

7. Отзыв Полозкова Романа Григорьевича, к.ф.м.н., доцента Физического факультета Университета ИТМО положительный, замечаний не содержит.

Диссертационный совет отмечает, что в рамках выполненных соискателем исследований по методикам высокочастотного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптически-детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) получен ряд результатов, важных для развития физики спин-зависимых явлений в конденсированных средах и методов неразрушающей диагностики структурных свойств материалов.

1. В кристаллах иттрий-алюминиевого граната обнаружены и идентифицированы по сверхтонкой структуре некрамеровы ионы Tb^{3+} , которые входят в кристалл в виде семейства центров, различающихся расщеплением уровней в нулевом магнитном поле. В связи с гигантским расщеплением уровней Tb^{3+} в нулевом магнитном поле спектры ЭПР не могли быть зарегистрированы на спектрометрах с рабочей частотой ниже 94 ГГц.
2. В кристаллах YAG, легированных ионами Ce^{3+} , по интенсивности люминесценции Ce^{3+} , возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом, был зарегистрирован ОДМР центр Tb^{3+} с разрешенной сверхтонкой структурой, что свидетельствует о передаче энергии и спина от центров Tb^{3+} к излучающим ионам Ce^{3+} .
3. Обнаружено влияние микроволнового поглощения в области разрешенных и запрещенных переходов ионов Mn^{2+} на интенсивность фотолюминесценции в кристалле YAG, легированном марганцем. Регистрация сигналов ОДМР запрещенных переходов показала, что эти сигналы принадлежат изолированным ионам Mn^{2+} . Наблюдаемая в таких кристаллах полоса фотолюминесценции с максимумом интенсивности при 580 нм была связана с ионами марганца, которые занимают додекаэдрические позиции в решетке YAG.
4. Обнаружены и идентифицированы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) переходных и редкоземельных примесных ионов в сцинтилляционных керамиках иттрий-алюминиевого граната на частоте 94 ГГц.
5. Продемонстрированы возможности применения высокочастотного ЭПР в непрерывном и импульсном режимах в W (94 ГГц) и D (130 ГГц) диапазонах для диагностики основных электрически активных примесей в карбиде

кремния. Идентифицированы и разделены позиции мелких доноров азота, мелких акцепторов бора и глубокой компенсирующей примеси ванадия.

Научная новизна и практическая значимость обусловлена тем, что получены сведения о зарядовых состояниях, кристаллографических положениях, наличии неконтролируемых примесей в кристаллах гранатов и сцинтилляционных керамиках на их основе. Это представляет интерес как для улучшения технологии роста кристаллов, так и для модификации устройств квантовой электроники (светодиодов, фотодетекторов). Кристаллы, легированные редкоземельными элементами, являются перспективными системами для квантовых вычислений и хранения оптической информации. Используемая в работе комбинация методов высокочастотного ЭПР и ОДМР позволила выявить передачу энергии между некрамерсовыми ионами (с целочисленным спином) и ионами Ce^{3+} , являющимися идеальными излучателями в таких материалах.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждена применением современных взаимодополняющих экспериментальных спектроскопических методов, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов, а также системностью проводимых исследований. Полученные результаты прошли апробацию на 9 международных и российских конференциях и опубликованы в 4 авторитетных рецензируемых журналах по физике конденсированного состояния. Соискатель является участником авторских коллективов 1 патента и 1 свидетельства о регистрации ЭВМ.

Все представленные в диссертации результаты получены непосредственно автором или при его активном участии. Личный вклад автора состоял в проведении экспериментов, в создании конструкторской документации ЭПР/ОДМР-спектрометра, настройке и отладке оборудования, в написании алгоритма и тестировании программы просмотра и предварительной обработки ЭПР/ОДМР-спектров. Постановка задач и анализ полученных результатов осуществлялись автором совместно с научным руководителем.

Диссертация Единач Е. В. является законченным научным исследованием, вносящим существенный вклад в развитие такого актуального направления современной физики конденсированного состояния, как ЭПР/ОДМР спектроскопия.

На заседании 24 июня 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Единач Е. В. ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 11 докторов по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 12, против – 0, воздержались – 0.

Председатель
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Кусраев Юрий Георгиевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
PhD

Калашникова Александра Михайловна

24 июня 2021 г.